

Abstract of JP57-167353A

AB EP 61667 A UPAB: 19930915

In a process for colouring coating materials, organic solvents and mineral oil prods., the dye is of formula (I), where X is H, Cl, Br, Me or OMe; Y is H, Cl or Br; B is H or C1-C3 alkyl; T is H, CN, COR, or COR4; R is OR1 or NR1R2; R1-3 are each 1-18C alk(en)yl, 4-9C alkoxy, or -aryloxy-alkyl, 9-11C aralkoxyalkyl, 7-11C aralkyl, 4-13C acyloxyalkyl, 6-14C alkoxycarbonyl oxyalkyl, C4-C9 dialkylamino alkyl, or 6-12C alkylamino carbonyloxy alkyl; R3 may also be H; and R4 is 1-3C alkyl; with the proviso that R1-R3 together have 10-36 C atoms and 0-2 ether O atoms. (I) are very soluble in a wide range of solvents; the solubility in protic-polar and aprotic-nonpolar solvents is 10-15 times that of comparable pyridone dyes. For a metal-free dye, the light-fastness is very good. (I) can also replace the usual pigments in printing colours, when finishing and dispersion become unnecessary.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-167353

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 B 29/42  
C 08 L 67/02  
C 09 D 11/00

識別記号

庁内整理番号  
7451-4H  
6505-4J  
6609-4J

⑬ 公開 昭和57年(1982)10月15日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 被覆材料、有機溶剤及び鉱油製品の染色法

⑯ 特 願 昭57-43010

⑰ 出 願 昭57(1982)3月19日

優先権主張 ⑱ 1981年3月25日 ⑲ 西ドイツ  
(DE) ⑳ P3111648.5

㉑ 発 明 者 ヘルマン・レフラー  
ドイツ連邦共和国6720シュバイ

ヤー・ハイドンシュトラッセ23  
⑳ 出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシャ  
フト  
ドイツ連邦共和国6700ルードウ  
イツヒスハーフェン・カール  
ボツシュー・ストラッセ38  
㉒ 代 理 人 弁理士 小林正雄

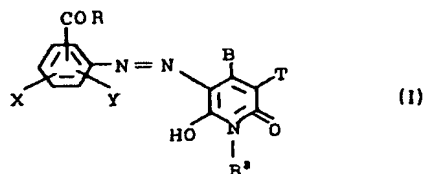
明 細 書

発明の名称

被覆材料、有機溶剤及び鉱油製品の染色法

特許請求の範囲

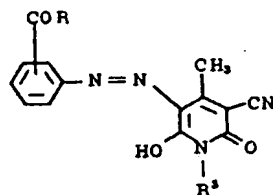
1. 染料として一般式



(式中 X は水素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基又はメトキシ基、Y は水素原子、塩素原子又は臭素原子、B は水素原子又は  $C_1 \sim C_3$ -アルキル基、T は水素原子、シアニ基、基 COR 又は  $COR^4$ 、R は  $OR^1$  又は  $N \begin{smallmatrix} R^1 \\ R^2 \end{smallmatrix}$  を意味し、ただし  $R^1$  と  $R^2$  は同一でも異なつてもよく、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は互らに無関係に  $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基もしくはアルケニル基、 $C_4 \sim C_6$ -アルコキシ基もしくは

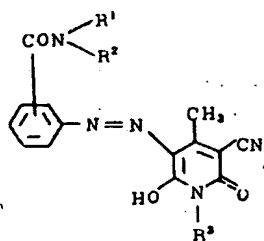
はアリールオキシアルキル基、 $C_6 \sim C_{11}$ -アルアルコキシアルキル基、 $C_7 \sim C_{11}$ -アルアルキル基、 $C_4 \sim C_{10}$ -アシルオキシアルキル基、 $C_6 \sim C_{14}$ -アルコキシカルボニルオキシアルキル基、 $C_6 \sim C_{12}$ -アルキルアミノカルボニルオキシアルキル基又は  $C_4 \sim C_6$ -ジアルキルアミノアルキル基を意味し、 $R^3$  はそのほか水素原子でもよく、 $R^4$  は  $C_1 \sim C_3$ -アルキル基を意味し、ただし  $R^1$  ないし  $R^4$  の炭素原子の合計は 10 ~ 36 で、その中に含有されるエーテル酸素の合計は 0 ~ 2 とする) で表わされる化合物を使用することを特徴とする、被覆材料、有機溶剤及び鉱油製品の染色法。

2. 次式



(式中R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は式Iと同じ意味を有する)の化合物を使用することを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

## 3. 次式



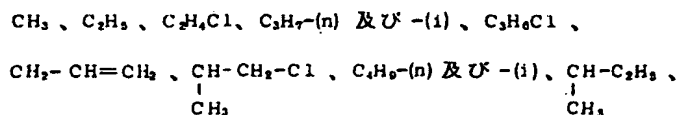
(式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は式Iと同じ意味を有し、合計で14個の炭素原子を有する)の化合物を使用することを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

4. R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が4～13個好ましくは4～8個の炭素原子を有するアルキル基である化合物を使用することを特徴とする、特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の方法。  
アルキル基である
5. R<sup>3</sup>が1～13個の炭素原子を有する化合物を

ルコキシアルキル基、C<sub>7</sub>～C<sub>11</sub>-アルアルキル基、C<sub>4</sub>～C<sub>13</sub>-アシルオキシアルキル基、C<sub>8</sub>～C<sub>14</sub>-アルコシカルボニルオキシアルキル基、C<sub>6</sub>～C<sub>12</sub>-アルキルアミノカルボニルオキシアルキル基又はC<sub>4</sub>～C<sub>9</sub>-ジアルキルアミノアルキル基を意味し、R<sup>3</sup>はそのほか水素原子でもよく、R<sup>3</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>-アルキル基を意味し、ただしR<sup>1</sup>ないしR<sup>2</sup>の炭素原子の合計は10～36で、その中に含有されるエーテル酸素の合計は0～2とする)で表わされる化合物を使用することを特徴とする、被覆材料、有機溶剤及び鉱油製品の染色法である。

Bは水素原子のほか、エチル基又はプロピル基そして好ましくはメチル基である。

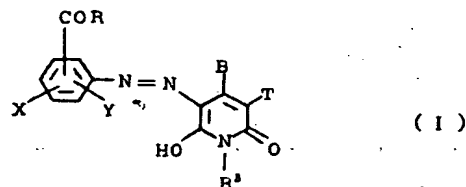
R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>の個々の例は下記のものである。



使用することを特徴とする、特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の方法。

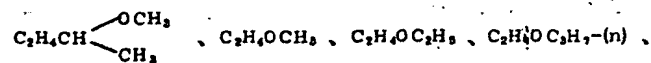
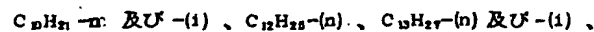
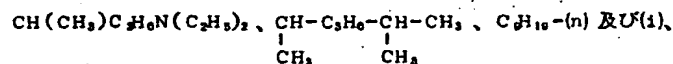
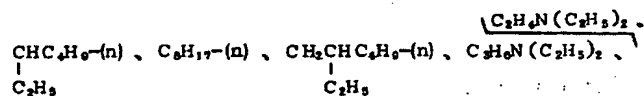
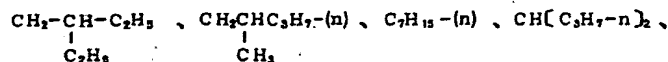
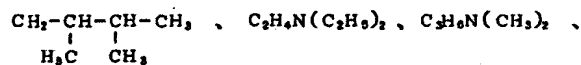
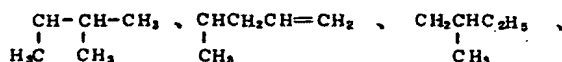
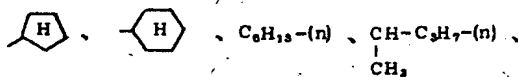
## 発明の詳細な説明

本発明は、染料として一般式



(式中Xは水素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基又はメトキシ基、Yは水素原子、塩素原子又は臭素原子、Bは水素原子又はC<sub>1</sub>～C<sub>3</sub>-アルキル基、Tは水素原子、シアニ基、基COR又はCOR<sup>4</sup>、RはOR<sup>1</sup>又はN<<sup>R1</sup>/<sub>R2</sub>を意味し、ただしR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は同一でも異なつてもよく、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は互いに無関係にC<sub>1</sub>～C<sub>13</sub>-アルキル基もしくはアルケニル基、C<sub>4</sub>～C<sub>9</sub>-アルコキシ基もしくはアリールオキシアルキル基、C<sub>8</sub>～C<sub>11</sub>-アル

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-(n) 及び -(i)、CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、





(R'ないしR'は合計で14個以上の炭素原子から構成される)の特に関値ある新規染料に関する。

式Iの化合物の一部は、ポリエステル材料又はポリエステルと木綿の混合材料を染色及び捺染しうることが知られている。

意外にも式Iの化合物は、種々の有機溶剤への著しく高い溶解性を有し、そして有機溶剤のみならず表面被覆剤及び鉱油製品のための着色剤として好適であることが見出された。この媒体中で金属不含有の化合物が良好な光堅牢性を有することは、特筆すべきことである。

この使用分野のための比較可能なピリドン系染料に比して、式Iのそして特に式IIの染料は、プロトン性極性及び中性非極性の有機溶剤中で10~15倍の高い溶解性を有し、これによつてこれら媒質への個々の染料の使用が可能となる。

そのほか式Iの染料は、基R'ないしR'特にR'ないしR'を選択することによつて、その溶解性

を主な利用分野に合わせ、あるいは一般的な分野、すなわち多くの普通の媒質中の高い溶解性に合わせることができる。式IIの染料は特にこの要求を満たすものである。

溶剤としては、特にトルオール、キシロール、エステル、ケトン、グリコール、グリコールエーテル及びアルコールが用いられ、その例は下記のものである。酢酸のエチルエステル、ブチルエステルもしくはメトキシエチルエステル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルグリコール、メチルジグリコール、ブチルジグリコール、エタノール、プロパノール、ブタノール、フタル酸ブチルエステル及びフタル酸エチルヘキシルエステル。

印刷インキにおいては、式Iの化合物は普通の顔料の代わりに使用することができる。この場合は顔料に必要な仕上げ処理及び分散を省略できる大きな利点がある。得られる堅牢性は、普通の顔料に匹敵する水準にある。

製造及び使用の詳細は実施例に示され、そこ

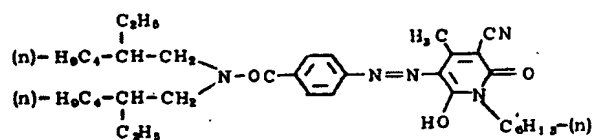
に記載の部及び%は、特に指示のない限り重量に関する。

#### 実施例1

p-アミノ安息香酸-N,N-ビス-2-エチル-ヘキシルアミド34.6部を、36%塩酸85容量部中で5~10℃で攪拌し、3.33%N-亜硝酸ナトリウム水溶液30容量部を滴加混和する。10~15℃で1時間攪拌したのち、ジアゾ化混合物に水500部及び適量のアミドスルホン酸を加えて過剰の亜硝酸を分解する。

得られたジアゾ化混合物に、水200容量部中の1-n-ヘキシル-2-ヒドロキシ-3-シアノ-4-メチル-ピリドン(6)24部の50℃の溶液ならびに50%苛性ソーダ液6容量部を流入し、ジアゾニウム化合物が消費されるまで25~35℃で攪拌する。その間に結晶化した緑黄色染料を吸引し、水洗したのち50℃で真空乾燥する。

得られた染料は次式



融点82~83℃(エタノールから80%)

で表わされ、これは有機溶剤例えばエタノール、酢酸エチル、メチルエチルケトン、エチルグリコール、トルオールさらにテストベンジンに希緑黄色に溶解し、被覆材料中で良好な光堅牢性を示す。

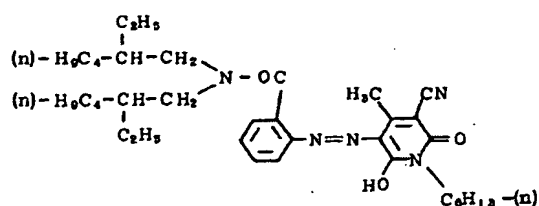
オン結

この染料0.6部を、コロジ~~オン結~~羊毛15部、ローブタノール8部、フタル酸~~エチルヘキシル~~エステル4部、フタル酸ジブチルエステル4部、エチルグリコール35部及びトルオール34部からの混合物に溶解し、得られた溶液を用いて白色紙上に印刷すると、乾燥後に良好な光堅牢性を有する希緑黄色の印刷が得られる。

#### 実施例2

アントラニル酸-N,N-ビス-2-エチル-

ヘキシルアミド34.6部をトルオール200部に溶解し、氷140部を添加して冷却する。混合物によく攪拌しながら36%塩酸30容量部及び少量ずつ3.33% N-亜硝酸ナトリウム水溶液30容量部を添加し、5~10℃で30分間攪拌する。次いで少量のアミドスルホン酸を添加して過剰の亜硝酸を分解する。次いで微粉状の1-n-ヘキシル-2-ヒドロキシ-3-シアノ-4-メチル-ピリドン(6)24部を添加し、カップリングの終了後、下層の水相を、次式



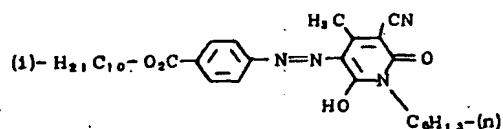
融点76~78℃(メタノールから90%)

の染料を含有するトルオール溶液から分別する。

の染料5部を、結合剤としてのステロールマレイン酸エステル樹脂10部、エタノール65部、プロパノール10部及びエチルグリコール10部からの混合物に溶解すると、文房具用のアルコールを基礎とする黄色インクが得られる。

#### 実施例4

実施例1と同様にして、4-アミノ安息香酸イソデシルエステル27.7部を1-n-ヘキシル-2-ヒドロキシ-3-シアノ-4-メチル-ピリドン(6)23.5部と結合させると、次式



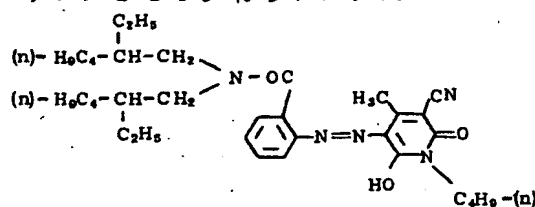
融点113~114℃(エタノールから)

の帯緑黄色染料が得られる。この染料6部を、酢酸エチル37部、メチルエチルケトン37部及び結合剤としての塩化ビニル-酢酸ビニル共

トルオール溶液からアルカリ性水で何回も振出することにより場合により存在する過剰のカップリング成分を除去し、短絡蒸留により残留水を除去する。この操作により、同時に1g中染料300gの希望濃度を得られる。これを燃料油1200000部と混合すると、黄色を呈する。

#### 実施例5

実施例1と同様にして、アントラニル酸-N, N-ビス-2-エチル-ヘキシルアミド34.6部を1-n-ブチル-2-ヒドロキシ-3-シアノ-4-メチル-ピリドン(6)21部とカップリングさせる。得られた次式

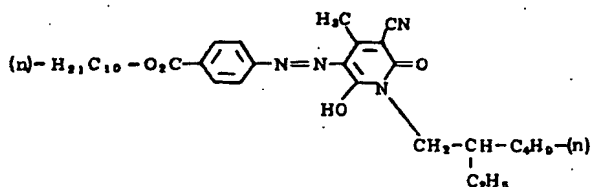


融点77~78℃(メタノールから90%)

重合物20部からの混合物に溶解して得られるワニスは、アルミニウム箔上に帯緑黄色を与える。

#### 実施例5

実施例2と同様にして、p-アミノ安息香酸-n-デシルエステル27.7部を1-(2'-エチル)-ヘキシル-2-ヒドロキシ-3-シアノ-4-メチル-ピリドン(6)26.5部と結合させると、270g/gのトルオール溶液中で帯緑黄色を示す次式



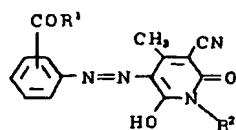
融点63~64℃(メタノールから)

の染料が得られる。

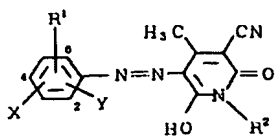
この濃厚溶液21部を、トルオール6.9部及

ビスチロール-マレイン酸エステル樹脂 10 部からの混合物に溶解すると、フェルトペン用のインキとしての混合物が得られる。

下記表に置換基によつて示される染料は前記方法と同様にして製造され、そして使用される。



実施例	R¹	R²	溶液の色
6	$\text{p-N}(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5-(n)$	緑黄
7	$\text{o-N}(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5$	"
8	"	$\text{CH}_3$	"
9	"		"
10	$\text{p-N}(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$	"	"
11	"	$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	"
12	$\text{o-N}(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$	"	"
13	$\text{p-N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	"	"
14	$\text{o-N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	"	"
15	"	$\text{C}_6\text{H}_5-(n)$	"
16	$\text{p-N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	"	"
17	$\text{o-N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-(n)$	"
18	"	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	"
19	$\text{o-N}(\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	"
20	$\text{p-N}(\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$	"	"
21	$\text{p-N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	"	"
22	$\text{p-N}(\text{C}_6\text{H}_5-(n))_2$	"	"
23	$\text{p-N}(\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$	"	"
24	$\text{m-N}(\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$	"	"
25	$\text{p-OC}_{10}\text{H}_{21}-(1)$	$\text{C}_6\text{H}_5-(n)$	"
26	"	$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5-(n)$	"
27	$\text{o-OC}_{10}\text{H}_{21}-(1)$	"	"
28	$\text{p-OC}_{10}\text{H}_{21}-(1)$	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	"
29	$\text{o-OC}_{10}\text{H}_{21}-(1)$	"	"
30	"	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	"
31	$\text{m-OC}_{10}\text{H}_{21}-(1)$	$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5-(n)$	"
32	$\text{p-OC}_{10}\text{H}_{21}-(1)$	"	"
33	$\text{o-OC}_{10}\text{H}_{21}-(1)$	"	"
34	$\text{p-OC}_{10}\text{H}_{21}-(1)$	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	"
35	"	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	"
36	$\text{p-CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5-(n)$	$\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5-(n)$	"



実施例	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Y	溶液の色
37	p-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5-(n) \end{array}$	2-Br	6-Br	緑黄
38	o-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	"	H	"	"
39	"	"	4-Br	"	"
40	p-OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -(1)	"	2-Br	"	"
41	o-OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -(1)	"	H	"	"